

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-299803

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl.

B01J 31/28
C07C 67/38
C07C 69/54
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-227166

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.08.1995

(72)Inventor : HAN RITSUZUI
MATSUOKA KAZUYUKI

(30)Priority

Priority number : 07 77353 Priority date : 07.03.1995 Priority country : JP

(54) CARBONYLATION CATALYST AND CARBONYLATION METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To carbonylate an acetylenic or olefinic unsaturated compd. by using a catalyst system having high stability and capable of keeping high catalytic activity over a long period of time.

CONSTITUTION: A carbonylation catalyst system is constituted by containing a group VIII metal source (e.g. palladium, palladium chloride or the like), a ligand such as triphenylphosphine and an acid such as an alkylsulfonic acid supported on a carrier. An acetylenic or olefin unsaturated compd. and carbon monoxide are reacted in a liquid phase in the presence of the catalyst system and a carbonylated product is stably produced over a long period of time in a high conversion rate with high selectivity. Further, when a nucleophilic compd. having a separable hydrogen atom such as water, alcohol or carboxylic acid is reacted, an unsaturated or a saturated carboxylic acid or ester thereof is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-299803

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

| (51)Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|---------------|--------|
| B 0 1 J 31/28 | | | B 0 1 J 31/28 | Z |
| C 0 7 C 67/38 | | | C 0 7 C 67/38 | |
| 69/54 | | 9546-4H | 69/54 | Z |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-227166

(22)出願日 平成7年(1996)8月11日

(31)優先権主張番号 特願平7-77353

(32)優先日 平7(1995)3月7日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 潘 立瑞

兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3

(72)発明者 松岡 一之

奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16

(74)代理人 弁理士 飯田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】 カルボニル化触媒系およびそれを用いたカルボニル化方法

(57)【要約】

【課題】 安定性が高く、高い触媒活性を長期間維持できる触媒系を用いてアセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する。

【解決手段】 カルボニル化触媒系は、①担体に担持された周期表第VIII族金属源（例えば、パラジウム、塩化パラジウムなど）、②トリフェニルホスフィンなどの配位子、③アルキルスルホン酸などの酸で構成されている。前記触媒系の存在下、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを液相系で反応させ、高い転化率及び選択率でカルボニル化生成物を長期間安定に生成させる。さらに水、アルコール、カルボン酸などの脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させると、不飽和又は飽和カルボン酸やそのエステルなどが生成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)担体に担持された周期表第VIII族金属源、(2)配位子および(3)酸で構成されているカルボニル化触媒系。

【請求項2】 周期表第VIII族金属が、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウムまたは白金である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項3】 担体が、活性炭、金属酸化物、非金属酸化物、または粘土・鉱物類である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項4】 担体の比表面積が $10 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項5】 周期表第VIII族金属源の担持量が、担体に対して、 $0.01 \sim 20$ 重量%である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項6】 配位子がリン化合物、ヒ素化合物またはアンチモン化合物である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項7】 配位子が第3有機ホスフィンまたは第3有機アルシンである請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項8】 第3有機ホスフィンまたは第3有機アルシンが、置換基を有していてもよいアリール基、またはヘテロ原子として窒素原子を含む芳香族性複素環基を有する第3有機ホスフィンまたは第3有機アルシンである請求項7記載のカルボニル化触媒系。

【請求項9】 酸がプロトン酸である請求項1記載のカルボニル化触媒系。

【請求項10】 プロトン酸が、アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、過ハロゲン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項9記載のカルボニル化触媒系。

【請求項11】 (1)比表面積 $100 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ の担体に担持されたパラジウム源、(2)第3有機ホスフィンまたは第3有機アルシンおよび(3)プロトン酸で構成されているカルボニル化触媒系。

【請求項12】 請求項1または請求項11に記載の触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させるカルボニル化方法。

【請求項13】 不飽和化合物が α -アセチレン系化合物または α -オレフィン系化合物である請求項12記載のカルボニル化方法。

【請求項14】 さらに、脱離可能な水素原子を有する求核性化合物を反応させる請求項12記載のカルボニル化方法。

【請求項15】 求核性化合物が、水、ヒドロキシル基を有する化合物又はカルボン酸である請求項14記載のカルボニル化方法。

【請求項16】 ヒドロキシル基を有する化合物が、アルコールである請求項15記載のカルボニル化方法。

【請求項17】 触媒系の存在下、(a)非対称のアセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物、(b)一酸化炭素、および(c)水、炭素数 $1 \sim 20$ の脂肪族アルコール、炭素数 $1 \sim 20$ のカルボン酸から選ばれた化合物を反応させる方法であって、前記触媒系として、(1)担体に担持された周期表第VIII族金属源、(2)配位子および(3)酸で構成されたカルボニル化触媒系を用いるカルボニル化方法。

【請求項18】 (1)担体に担持された周期表第VIII族金属源、(2)第3有機ホスフィンまたは第3有機アルシンおよび(3)プロトン酸で構成された触媒系の存在下、(a) α -アセチレン系炭化水素、(b)一酸化炭素、および(c)水、アルコールおよびカルボン酸から選ばれた少なくとも1つの求核性化合物を反応させ、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボニル化反応に有用な触媒系、およびこの触媒系を用いてアセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物をカルボニル化するための触媒系およびカルボニル化方法が提案されている。代表的なカルボニル化反応においては、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物を、一酸化炭素および求核性化合物と反応させる方法を含んでいる。この方法において、カルボニル化触媒は、周期表第VIII族金属源、および代表的な配位子であるホスフィンとで構成されている。

【0003】欧州特許出願公開公報EP-A1-106379、EP-A1-235864、EP-A1-274795、EP-A1-279477には、パラジウム化合物、トリアリールホスフィンおよびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。

【0004】特公平5-29212号公報、特開昭61-176549号公報、特開昭62-72649号公報、特開昭63-154646号公報には、2価のパラジウム化合物、有機ホスフィン、およびプロトン酸で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。なお、前記特開昭63-154646号公報には、パラジウム化合物として、不均質化合物より均質化合物が好ましいことが記載されている。

10

20

30

40

50

【0005】さらに、特開平4-215851号公報には、第VIII族金属源、イミノ窒素原子含有芳香族置換基を有するホスフィン、プロトン源およびアルキルスルホン酸アニオン源で構成されたカルボニル化触媒系と、この触媒系を用いてアセチレン系不飽和化合物およびオレフィン系化合物をカルボニル化する方法が開示されている。この公報には、第VIII族金属源は金属状態の元素よりも第VIII族金属の化合物、特にパラジウム化合物が好ましいことが記載されている。

【0006】これらの方法によれば、多量の硫酸を用いることなく、例えば、メチルアセチレン、一酸化炭素およびアルコールからメタクリル酸エステルが得られ、いわゆるアセトンシアンヒドリン法によるメタクリル酸エステルの製法と比較して、廃硫酸などの産業廃棄物を排出することなくメタクリル酸エステル等を製造できる点で優れている。

【0007】しかし、前記方法で用いられる触媒系は、初期活性はある程度有するが、触媒寿命が短いという工業用触媒としては致命的な欠点を有する。すなわち、例えばアセチレン系不飽和化合物などをカルボニル化する場合、前記触媒系としてパラジウムブラックなどの金属状の触媒成分を含む不均一触媒系を用いると、触媒活性がさほど高くなく、しかも短期間のうちに触媒活性が著しく低下する。また、前記触媒系として、塩化パラジウム等のパラジウム化合物を含む均一触媒系を用いても、反応中にパラジウム化合物が還元され、金属単体となって反応系内に析出すると共に、有機ホスフィンなどの配位子が酸化され、触媒活性が低下する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、不均一触媒系であっても、触媒活性が高く、しかも活性を長期間維持できるカルボニル化触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、パラジウム源を含んでも、触媒活性の低下が小さく、高い転化率及び選択率で安定にカルボニル化できる触媒系、およびこの触媒系を用いたカルボニル化方法を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を、安定な液相系で高い転化率および選択率を長期間維持しつつ生成できる触媒系およびカルボニル化方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、メタクリル酸メチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率及び選択率で長期間安定に製造する上で有用な触媒系およびカルボニル化方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するため鋭意検討の結果、パラジウムなどの周期表第VIII族金属源を担体に担持すると、有機ホスフィンなどの配位子およびアルキルスルホン酸などの酸と組合せた触媒系において、不均一触媒系であるにもかかわらず高い触媒活性が得られるだけでなく、触媒活性の低下を著しく抑制できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明のカルボニル化触媒系は、(1)担体に担持された周期表第VIII族金属源、(2)配位子および(3)酸で構成されている。

【0014】前記周期表第VIII族金属はコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウムまたは白金であってもよい。前記担体は活性炭、金属若しくは非金属酸化物、または粘土・鉱物類であってもよい。前記担体の比表面積は10~3000 m^2/g 程度であってもよい。前記周期表第VIII族金属源の担持量は、担体に対して、0.01~20重量%である場合が多い。配位子は、リン化合物、例えば第3有機ホスフィンなど；ヒ素化合物、例えば第3有機アルシンなど；又はアンチモン化合物であってもよい。前記酸として、プロトン酸（アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、過ハロゲン酸など）などを使用できる。

【0015】本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物又はオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化生成物を生成させる。さらに脱離可能な水素原子を有する求核性化合物（例えば、水、アルコールなどのヒドロキシル基を有する化合物、カルボン酸など）を反応させると、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系不飽和化合物に対応して不飽和カルボン酸、飽和カルボン酸やそのエステルまたはカルボン酸無水物などの誘導体を生成させることができる。

【0016】なお、本明細書において、オレフィン系不飽和化合物とは、二重結合の数の如何を問わず、エチレン性不飽和と二重結合を有する化合物を意味する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明の触媒系は、担体に担持された周期表第VIII族金属源を含んでいる。第VIII族金属元素には、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金が含まれる。なお、1990年以降において、前記元素は、周期表第8族元素（Fe、Ru、Os）、第9族元素（Co、Rh、Ir）、第10族元素（Ni、Pd、Pt）に分類されている。好ましい元素には、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウムおよび白金、なかでもコバルトおよびパラジウム、特にパラジウムが含まれる。前記元素の酸化数は、種類に応じて選択でき、

5

制限されない。酸化数は、0、+2、+3などである場合が多い。

【0019】周期表第VIII族金属源は、金属単体、周期表第VIII族元素の化合物の何れであってもよい。本発明においては、金属単体であっても、高活性を示し、しかも活性を長期間維持できる。

【0020】周期表第VIII族元素の化合物には、例えば、無機酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、過ハロゲン酸塩、塩化水素酸、臭化水素酸などのハロゲン化水素酸塩など）、有機酸塩（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸塩、ホスホン酸塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの炭素数12以下のカルボン酸塩など）、錯体（又は錯塩）などが含まれる。本発明では、第VIII族金属源が塩化パラジウムなどの第VIII族金属のハロゲン化水素酸塩であっても、腐食性が抑制され、しかも高活性を長期間維持できる。

【0021】錯体を構成する配位子は、例えば、OH（ヒドロキソ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ベンジリデン基、ベンジリデン アセトン、ベンジリデン アセチルアセトン、ベンジリデン アセトフェノン、シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H₂O（アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₂（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。

【0022】錯体又は錯塩としては、例えば、アセチルアセトンパラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリ-*o*-トリルホスフィン）パラジウムアセテート、ビス（ジフェニル-2-ビリジルホスフィン）パラジウムアセテート、テトラキス（ジフェニル-2-ビリジルホスフィン）パラジウム、ビス（ジ-*o*-トリルビリジルホスフィン）パラジウムアセテート、ビス（ジフェニルビリジルホスフィン）パラジウムサルフェートなどのパラジウム錯体又は錯塩；ジベンジリデンアセトン白金、ジベンジリデンアセチルアセトン白金、ジベンジリデンアセトフェノン白金などのジベンジリデンケトン白金、ジシクロオクタジエン白金、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）白金、テトラキス（トリフェニルホスフィン）白金、テトラキス（2-ビリジルジフェニルホスフィン）白金、テトラキス〔ジ（2-ビリジル）フェニルホスフィン〕白金、酢

6

酸ビス（トリフェニルホスフィン）白金、酢酸ビス（2-ビリジルジフェニルホスフィン）白金、硫酸ビス（トリフェニルホスフィン）白金、ヘキサクロロ白金（IV）酸などの白金錯体又は錯塩；およびこれらに対応する前記周期表VIII族元素の錯体又は錯塩が例示できる。

【0023】前記担体としては、触媒活性成分の分散性を向上し、有効表面積を増大させる慣用の担体、例えば、活性炭；シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、マグネシア、シリカ-マグネシア、チタニアなどの金属酸化物若しくは非金属酸化物（複合酸化物を含む）；ケイソウ土、カオリン、ペントナイト、軽石、石棉、アラシダム、コランダムなどの粘土・鉱物類；シリコンカーバイドなどが使用できる。

【0024】前記活性炭としては、その起源によらず、木材、木炭、ヤシ殻およびその炭化物などの植物系原料；亜炭、石炭、コールタール、石油ピッチなどの鉱物系原料；フェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、塩化ビニリデン樹脂などのポリマー系原料の何れから得られた活性炭であってもよい。また、活性炭は、薬品賦活、水蒸気賦活等の何れの賦活処理法で賦活したものであってもよい。

【0025】好ましい担体には、活性炭；シリカ、アルミナ（ γ -アルミナなど）、シリカ-アルミナ、チタニアなどの金属酸化物若しくは非金属酸化物など、特に活性炭などが含まれる。

【0026】担体の形状は、懸濁床式、固定床式等の反応形式に応じて選択でき、例えば、粉末状、粒状、繊維状、ペレット状、ハニカム状等の何れであってもよい。

【0027】担体の比表面積は、触媒活性を損なわない範囲で選択でき、例えば0.1~3000m²/g程度でもよいが、通常10~3000m²/g、好ましくは10~2500m²/g、さらに好ましくは50~2000m²/g程度（例えば50~1500m²/g程度）である。担体の比表面積は100~2000m²/g程度である場合が多い。担体の比表面積が小さすぎると、高い触媒活性が得られない。

【0028】担体の細孔容積、平均細孔径は、触媒活性および触媒の安定性を損なわない範囲で選択できる。担体の平均細孔径は、例えば活性炭などの場合、通常5~200オングストローム、好ましくは10~150オングストローム程度である。また、担体の細孔容積は、例えば0.05~7ml/g、好ましくは0.05~3ml/g、さらに好ましくは0.1~2ml/g程度である。担体の平均細孔径又は細孔容積が小さすぎると、触媒活性が低下しやすく、大きすぎると触媒寿命が低下する場合が多い。

【0029】周期表第VIII族金属源の担持量は、触媒活性と触媒の安定性を損なわない範囲で定められる。前記担持量は、担体に対して、例えば0.01~40重量%、通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~1

10

20

30

40

50

5重量%、さらに好ましくは0.2~10重量%程度であり、0.5~5重量%程度である場合が多い。触媒の担持量が少ないと高い触媒活性が得られない場合が多い。また、前記担持量が多すぎると、触媒の活性および安定性が損なわれる場合があると共に、経済的に不利である。

【0030】周期表第VIII族金属源の担体への担持は、慣用の担持法、例えば、含浸法、コーティング法、噴霧法、吸着法、沈殿法等により行うことができる。前記金属源を担体に担持した後、還元又は酸化することにより、前記金属元素の酸化数を所望の値に変換できる。例えば、塩化パラジウムなどの酸化数+2の周期表第VIII族の金属化合物を担体に担持した後、ホルマリンなどの還元剤で処理することにより、担体に担持された金属パラジウムなどの酸化数0の周期表第VIII族金属単体が得られる。

【0031】本発明の触媒系は配位子を含んでいる。この配位子は、前記周期表第VIII族の金属化合物（錯体）を構成する配位子とは異なる場合が多い。配位子は、少なくとも1つのリン原子、ヒ素原子、窒素原子、又はアンチモン原子を含んでいる場合が多く、前記周期表第VI族元素に対して配位可能である場合が多い。これらの配位子は、一種または二種以上組合せて使用できる。配位子には、下記式(1)で表される配位子が含まれる。

【0032】

【化1】



〔式中、Aは、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基を示す。 R^2 と R^3 は互いに結合して置換基を有していてもよいアルキレン基を形成してもよい。ただし、 $R^1 \sim R^3$ は同時に水素原子ではない。〕

式(1)において、前記アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が含まれる。

【0033】アルケニル基には、例えば、ビニル、アリル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、1-ペンテニル、1-ヘキ

セニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル、1-ノネニル、1-デセニルなどの炭素数2~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が含まれる。好ましいアルケニル基には、例えば炭素数2~6、特に炭素数2~4程度のアルケニル基が含まれる。アルキニル基には、例えば、エチニル、プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、1-ペンチニル、1-ヘキシニル、1-ヘプチニル、1-オクチニル、1-ノニニル、1-デシニルなどの炭素数2~10程度のアルキニル基が含まれる。

10 【0034】シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの炭素数4~10程度のシクロアルキル基が含まれ、アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれる。

【0035】複素環基には、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環基、特に芳香族性複素環基が含まれる。このような複素環基には、例えば、2-ピリジルなどのピリジル、2-ピラジニルなどのピラジニル、2-キノリルなどのキノリル、1-イソキノリルなどのイソキノリル、2-ピリミジニルなどのピリミジニル、3-ピリダジニルなどのピリダジニル、シンノリニル、トリアジニル、キノキサリニル、キナゾリニルなどが挙げられる。好ましい複素環基には、ピリジル、ピリミジニルなどが含まれる。

【0036】これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基には、触媒活性を損わない種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基などが置換していてもよい。

30 【0037】ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれ、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度のアルキル基が例示できる。

【0038】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

40 【0039】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含

まれる。

【0040】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

【0041】 R^1 と R^2 は互いに結合して、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピリデン、テトラメチレンなどの C_{1-10} 程度のアルキレン基を形成し、原子Aを含む環、例えば、リン原子とともに炭素数3～10程度のホスファシクロアルキレン基を形成してもよい。

【0042】好ましい配位子には、有機リン化合物、有機ヒ素化合物、および有機アンチモン化合物、なかでも有機ホスフィンおよび有機アルシン、特に有機ホスフィンが含まれる。有機ホスフィン、第1ホスフィン（例えば、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、イソプロピルホスフィン、イソブチルホスフィン、イソアミルホスフィン、フェニルホスフィン、シクロヘキシルホスフィンなど）、第2ホスフィン（例えば、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジイソプロピルホスフィン、ジ- n -ブチルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィンなど）や第3ホスフィンのいずれであってよい。また、有機アルシンも、第1アルシン、第2アルシン、第3アルシンの何れであってよい。好ましい有機ホスフィンおよび有機アルシンには、第3ホスフィンおよび第3アルシンが含まれる。

【0043】好ましい有機ホスフィン、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも1つの置換基がフェニル基や置換フェニル基などのアリール基で構成されている。また、アリール基に代えて、又はアリール基とともに複素環基や R^2 と R^3 の結合により形成されるアルキレン基も好ましい。

【0044】好ましい有機ホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(3,5-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリ(4-クロロフェニル)ホスフィン、トリ(3,5-ジクロロフェニル)ホスフィンなどの置換基を有していてもよいトリアリールホスフィン；メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、プロピルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィンなどのモノ C_{1-10} アルキルジアリールホスフィン；ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジプロピルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィンなどのジ C_{1-10} アルキルモノアリールホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリアミルホスフィン、トリヘキシルホスフィンなどのトリ C_{1-10} アルキルホスフィン；シクロヘ

ンチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィンなどのモノ C_{1-10} シクロアルキルジアリールホスフィン；ジシクロペンチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンなどのジ C_{1-10} シクロアルキルモノアリールホスフィン；トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリ C_{1-10} シクロアルキルホスフィン；2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(2-ビリジル)ホスフィン、2-ビリジルビスメチルホスフィン、ビス(2-ビリジル)メチルホスフィン、2-ビリジルビスエチルホスフィン、ビス(2-ビリジル)エチルホスフィン、2-ビリジルビスブチルホスフィン、ビス(2-ビリジル)ブチルホスフィン、6-メチル-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-メチル-2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-メチル-2-ビリジル)ホスフィン、6-エチル-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-エチル-2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-エチル-2-ビリジル)ホスフィン、6-ブチル-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-ブチル-2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-ブチル-2-ビリジル)ホスフィン、4,6-ジメチル-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、6-メトキシ-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-メトキシ-2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-メトキシ-2-ビリジル)ホスフィン、6-クロロ-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-クロロ-2-ビリジル)フェニルホスフィン、トリス(6-クロロ-2-ビリジル)ホスフィン、4,6-ジクロロ-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、6-ブロモ-2-ビリジルビスフェニルホスフィン、ビス(6-ブロモ-2-ビリジル)フェニルホスフィン、2,6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ビリジン、2,6-ビス(ジ- p -トリルホスフィノ)ビリジンなどの複素環基を有するホスフィン；エタン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、エタン-1,2-ジイルビス[ビス(トリフルオロメチル)ホスフィン]、エタン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、エタン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスジフェニルホスフィン、ヘキサフルオロシクロペンテン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、テトラフルオロシクロブテン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、オクタフルオロシクロヘキセン-1,2-ジイルビスジフェニルホスフィン、1,4-ジフェニル-1,4-ジホスファシクロヘキサン、ビス(1,2-ジフェニル)ホスフィノメチルシクロブタンなどが例示される。

【0045】好ましい有機アルシンとしては、前記例示の好ましい有機ホスフィンに対応する有機アルシン、例えば、トリフェニルアルシンなどの置換基を有して

10

20

30

40

50

もよいトリアリールアルシン；エチルジフェニールアルシンなどのモノ C_{1-10} アルキルジアリールアルシン；ジエチルフェニールアルシンなどのジ C_{1-10} アルキルモノアリールアルシンなどが挙げられる。また、配位子として上記例示のリン化合物に対応するアンチモン化合物（特に第3有機スチビン）も好適に用いることができる。

【0046】配位子は、前記周期表第VIII族金属源と共に担体に担持されていてもよい。配位子の担持は、慣用の方法、例えば前記例示の方法により行うことができる。

【0047】触媒系を構成する酸には、種々のプロトン酸（無機酸および有機酸）およびルイス酸が含まれる。プロトン酸には、例えば、硫酸、ハロゲン化水素酸、硝酸、リン酸、スルホン酸（アリールスルホン酸、アルキルスルホン酸など）、ホスホン酸、カルボン酸、過ハロゲン酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。これらの酸は一種又は二種以上使用できる。前記酸はプロトン源として機能するようである。そのため、ルイス酸を用いる場合、他のプロトン源と併用する場合が多い。

【0048】前記プロトン酸のうち無機化合物としては、例えば、硫酸；塩化水素酸、臭化水素酸などのハロゲン化水素酸；リン酸（例えば、オルトリン酸、ピロリン酸など）；過塩素酸などの過ハロゲン酸；リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、バナドモリブデン酸などのV、W又はMoを含むヘテロポリ酸などが挙げられる。

【0049】プロトン酸のうち有機化合物には、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアリールスルホン酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、t-ブチルスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸などの置換基を有していてもよいアルキルスルホン酸；ベンゼンホスホン酸などのホスホン酸；クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、シュウ酸などの置換基を有していてもよい飽和脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、オレイン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸などの不飽和カルボン酸などのカルボン酸；アスパラギン酸、グルタミン酸などのアミノ酸などが挙げられる。前記酸は酸性イオン交換樹脂、例えば、スルホン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などを有するイオン交換樹脂などであってもよい。

【0050】ルイス酸には、例えば、 BF_3 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnCl_2$ 、 NbF_5 、 TaF_5 、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 などの、周期表第III B族、第IVA族、第IVB族、第VA族又は第VB族元素のハロゲン化物若しくはその錯化合物、またはアルコキシド（例えば C_{1-10} アルコキシド）などが含まれる。

【0051】なお、酸は配位性アニオンを有する場合が多い。好ましい酸にはプロトン酸、例えば、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸、炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、さらに好ましくはメタンスルホン酸などの炭素数1~4程度のアルキルスルホン酸；脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数2~10程度の脂肪族不飽和カルボン酸；無機酸（硫酸、ハロゲン化水素酸、リン酸など）が含まれる。

【0052】前記酸は、前記周期表第VIII族金属源と共に、担体に担持されていてもよい。酸の担持は、慣用の方法、例えば前記例示の方法により行うことができる。

【0053】本発明の触媒系は、さらに、電子供与性化合物を含んでいてもよい。電子供与性化合物としては、例えば、電子供与度 $\Delta\mu_D$ が2以上の化合物が使用される。前記電子供与度 $\Delta\mu_D$ は、ベンゼンを基準物質として、液状化合物中に加えた重水素化したメタノール（0.4モル/L）のO-D非会合性伸縮振動の波数（2400~2700 cm^{-1} ）のシフト値を意味し、「メタノールDに対する電子供与度（electron donability） $\Delta\mu_D$ 」と定義される。電子供与性化合物は、前記周期表VIII族元素に対して配位性を有するようである。

【0054】このような電子供与性化合物には、例えば、アミン類、イミン類、アミド類、スルホキシド類、アルデヒド類、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類などが含まれる。これらの化合物は一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0055】なお、前記電子供与度 $\Delta\mu_D$ の値は、例えば、「有機化学反応における溶媒効果」妹尾・新井共著、産業図書（株）、昭和51年4月25日発行などを参照できる。また、以下に例示する電子供与性化合物において、参考までに電子供与度 $\Delta\mu_D$ の値を括弧内に示す。

【0056】アミン類としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン（233）、n-プロピルアミン（230）、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン（242）、ジブチルアミン、トリエチルアミン（238）などの脂肪族アミン；シクロヘキシルアミンなど脂環族アミン；アニリン（158）、N-メチルアニリン（151）、N,N-ジメチルアニリン（148）などの芳香族アミン；ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノール

ルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、ブタノールアミン、ジブタノールアミン、トリブタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；モルホリン、N-メチルピロリドン、ピロロール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、ピリジン(168)、 α -ピコリン(183)、 β -ピコリン、 γ -ピコリン(160)、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、2,6-ルチジン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン(179)、2,3,4-トリメチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、ピビリジン、 α -トルイジン(145)、ピベリジン(240)、4-ビニルピリジン(193)、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリンなどの複素環式アミンなどが挙げられる。アミン類には、アミノ基、置換アミノ基(例えば、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基など)、第4アンモニウム基などの塩基性基を有する樹脂やイオン交換樹脂(例えば、ピリジンとホルムアルデヒドの反応により生成するピリジン樹脂などのアミン樹脂など)も含まれる。

【0057】好ましいアミン類には、第2級アミン及び第3級アミン、特に、窒素原子をヘテロ原子として含む複素環式アミン(例えば、ピリジンやイミダゾールなど)又はその誘導体、アルカノールアミン類などが含まれる。複素環式化合物の誘導体としては、例えば、炭素数1~4程度のアルキル基を有する化合物(例えば、ピコリン、ルチジン、1-メチルイミダゾールなど)などが含まれる。複素環式アミンはピリジン又はその誘導体のように、芳香族性を有する場合が多い。

【0058】イミン類には、例えば、エチレンイミン(237)、N-フェニルエチレンイミン(186)などが挙げられる。アミド類には、例えば、ホルムアミド、アセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド(107)、N、N-ジメチルアセトアミド(113)、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホアミドなどが含まれる。スルホキシド類には、例えば、ジメチルスルホキシド(141)、ジイソプロピルスルホキシド、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホランなどが含まれる。

【0059】アルデヒド類としては、例えば、アセトアルデヒド(79)、プロピオンアルデヒド(85)、n-ブチルアルデヒド(83)、アクロレイン(122)、メタクロレイン、クロトンアルデヒド(75)などの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド(53)などの芳香族アルデヒドなどが例示される。

【0060】エーテル類には、例えば、ジエチルエーテル(78)、ジ-n-プロピルエーテル(73)、ジイソプロピルエーテル(75)、エチル n-ブチルエー

テル(77)、エチルビニルエーテル(31)、n-ブチルビニルエーテル(33)、イソブチルビニルエーテル(33)、ジアリルエーテル(66)、1,2-ジメトキシエタン(71)、セロソルブ、カルビトール、ジグリム、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどの鎖状エーテル；アニソール(26)、フェネトール(25)、1,2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルなどの芳香族エーテル；プロピレンオキサイド(59)、スチレンオキサイド(51)、3,3-ビスクロロメチルオキセタン(78)、フラン(4)、テトラヒドロフラン(90)、1,3-ジオキソラン(58)、2-メチル-1,3-ジオキソラン(61)、4-メチル-1,3-ジオキソラン(56)、2-フェニル-1,3-ジオキソラン(56)、4-クロロメチル-1,3-ジオキソラン(43)、テトラヒドロピラン(93)、1,4-ジオキサン(77)などの環状エーテルなどが挙げられる。

【0061】これらのエーテル類のうち、置換基を有していてもよいアリール基を有する芳香族エーテル(例えば、アニソールなど)又は鎖状エーテル(例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど)を用いる場合が多い。

【0062】ケトン類としては、例えば、アセトン(64)、メチルエチルケトン(57)、ジエチルケトン(56)、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン(89)、メチルイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン、シクロヘキサノン(66)などの脂環族ケトン、アセトフェノン(56)などの芳香族ケトンなどが挙げられる。ラクトン類には、 β -プロピオラクトン(34)、 γ -ブチロラクトン(66)、 ϵ -カプロラクトン(82)などが含まれる。

【0063】エステル類には、例えば、酢酸メチル(36)、酢酸エチル(39)、クロロ酢酸メチル(27)、酢酸ブチル、ジクロロ酢酸メチル(23)、プロピオン酸メチル(33)、プロピオン酸エチル(32)、イソ酪酸メチル(32)などの有機カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル(21)などのビニルエステル；アクリル酸メチル(30)、アクリル酸エチル(33)、メタクリル酸メチル(37)、クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどの不飽和カルボン酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらのエステル類のうち、不飽和カルボン酸アルキルエステル(例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル)などを用いても、反応は円滑に進行する。

【0064】ニトリル類には、例えば、アセトニトリル(49)、プロピオニトリル(52)ブチロニトリル、アクリロニトリル(37)、ベンゾニトリル(38)などが含まれる。ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン(6)、ニトロエタン(8)などの脂肪族ニトロ

化合物、ニトロベンゼン(21)などの芳香族ニトロ化合物などが挙げられ、芳香族炭化水素類には、例えば、トルエン(2)、キシレン(4)、エチルベンゼン(4)、スチレン(2)、 α -メチルスチレン(4)、 p -メチルスチレン(2)などが挙げられ、脂肪族炭化水素類には、塩化エチレン(2)などが含まれる。

【0065】これらの化合物のうち電子供与度 $\Delta\sigma_D$ が4~250、好ましくは10~230程度(例えば、20~200程度)の化合物を用いる場合が多い。また、好ましい電子供与性化合物には、電子供与度 $\Delta\sigma_D$ が30~250、好ましくは50~250程度(例えば、100~250程度)の化合物も含まれる。また、触媒系の調製工程を簡略化するため、前記電子供与性化合物を反応溶媒として使用する場合も多い。

【0066】これらの化合物のうち、反応操作性などの点からビニル化合物以外の化合物(非重合性化合物)であって、カルボニル化反応に悪影響を及ぼさない化合物、例えば、第三級アミンなどのアミン類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類、ニトロ化合物、芳香族炭化水素など(特にアミン類、エーテル類、エステル類、芳香族炭化水素など)を使用する場合が多い。

【0067】これらの電子供与性化合物のうち、塩基性化合物、例えば、アミン類、イミド類、アミド類などが好ましい。第VIII族金属源(例えば、パラジウム)と組み合わせて塩基性化合物(特に第二級アミンおよび第三級アミン)を用いると、触媒活性を顕著に向上できる場合が多い。そのため、触媒系は、アミン類、イミド類、アミド類からなる群から選択された塩基性化合物を含むのが好ましい。さらに、これらの塩基性化合物と、エーテル類及び/又はエステル類を組み合わせて使用すると、転化率や選択率が高まる場合がある。

【0068】本発明の触媒系においては、金属源の種類に応じて、配位子と、電子供与性化合物とを適宜組み合わせることができる。例えば、金属源として、第VIII族金属源(例えば、パラジウム)と、配位子としての有機ホスフィンとを組み合わせても、有機ホスフィンの種類により触媒の安定性や活性が低下することがない。そのため、有機ホスフィンは前記電子供与度 $\Delta\sigma_D$ が2以上の化合物と適宜に組合せて使用できる。例えば、有機ホスフィンとしてトリアリールホスフィンを用いる場合、前記電子供与度 $\Delta\sigma_D$ を有する化合物として、窒素含有化合物又は塩基性化合物、例えば、前記ピリジン又はピリジン誘導体などのアミン化合物と組合せると、安定性のみならず触媒活性を顕著に向上できる場合が多い。

【0069】触媒系を構成する各成分の割合は、各触媒成分の種類などに応じて、担体に担持された周期表第VII族金属源と配位子および酸との相互作用による触媒活性が損なわれず、しかも安定性を維持できる範囲で選択できる。

【0070】有機ホスフィンなどの配位子の割合は、例えば、周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1~1000モル、通常5~500モル、好ましくは10~200モル、さらに好ましくは15~100モル程度であり、10~100モル程度、特に20~60モル程度である場合が多い。前記配位子の割合が小さいと、触媒活性が低く、逆に多いと経済的に不利である。酸(プロトン源としてのプロトン酸など)の割合は、例えば、周期表第VIII族金属源1モルに対して、0.1~1000モル、通常5~500モル、好ましくは10~200モル、さらに好ましくは15~100モル程度であり、10~100モル程度、特に20~60モル程度である場合が多い。酸1モルに対する有機ホスフィンなどの配位子の割合は、例えば、0.01~50モル、通常0.1~50モル、好ましくは0.2~20モル、さらに好ましくは0.5~5モル程度である。

【0071】電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、1~100000モル、好ましくは5~50000モル、さらに好ましくは10~10000モル程度である。電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、10~10000モル(例えば、50~7000モル)、特に100~5000モル程度である場合が多い。なお、電子供与性化合物は反応溶媒として用いることができ、この場合に、電子供与性化合物の使用量は、第VIII族金属源1モルに対して過剰量であればよい。また、電子供与性化合物を反応溶媒として用いない場合には、電子供与性化合物の量は、第VIII族金属源1モルに対して、2~200モル、好ましくは5~100モル、さらに好ましくは10~50モル程度である場合が多い。電子供与性化合物は、反応溶媒として使用する場合が多い。

【0072】触媒活性成分としての第VIII族金属源が担体に担持されていない従来の触媒系では、金属状の触媒活性成分を含む不均一触媒系を用いると、十分な触媒活性が得られないだけでなく、短期間に触媒活性が大きく低下する。また、第VIII族金属化合物を含む均一触媒系を用いても、ある程度の期間または回数使用すると触媒活性が次第に低下する。特に、パラジウム源を含む触媒系では、初期活性は高いものの、上記のような触媒の失活が著しい。

【0073】これに対し、本発明の触媒系は、不均一触媒系であるにもかかわらず、不飽和炭化水素類のカルボニル化において、高い触媒活性を有する。また、第VIII族金属源が金属状(単体)であっても、高い触媒活性が得られると共に、触媒寿命が長い。さらに、第VIII族金属源としてパラジウム源を含んでいても、安定性に優れ、高い触媒活性を長期に亘って維持できる。そのため、触媒を賦活処理することなく、長期間または繰返し使用できる。したがって、本発明の触媒系は、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系(又はエチレン

系) 不飽和化合物をカルボニル化する上で極めて有用である。

【0074】本発明の方法では、前記触媒系の存在下、アセチレン系不飽和化合物またはオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素とを反応させ、カルボニル化反応生成物を製造する。

【0075】アセチレン系またはオレフィン系不飽和化合物は、好ましくは非対称のアセチレン系化合物またはオレフィン系化合物、さらに好ましくは α -アセチレン系化合物、 α -オレフィン系化合物またはアレン系化合物である。アセチレン系不飽和化合物の炭素数は、通常、2~30程度、好ましくは2~20、特に2~10程度であり、オレフィン系不飽和化合物の炭素数は、例えば、2~30、好ましくは2~20、特に2~10程度である。これらの不飽和炭化水素には、置換基を有しているもよいアルキン、アルケン(オレフィン)又はシクロアルケン、シクロアルカジエンや橋かけ式不飽和炭化水素が含まれる。不飽和炭化水素は、1分子中に二重結合と三重結合とを有しているもよく、二重結合を2個以上有しているもよい。

【0076】前記不飽和化合物は、種々の置換基、例えば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；シクロヘブチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどの C_{1-10} シクロアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ベンジル、フェネチルなどのアラルキル基；シアノ基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ビバロイル基などの炭素数1~7程度のアシル基；アセトキシ基などのアルキル部分の炭素数1~6程度のアシルオキシ基；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、 t -ブトキシなどの炭素数1~6程度のアルコキシ基；トリフルオロメチル、トリクロロメチル基などのハロアルキル基；トリフルオロメトキシ、トリクロロメトキシ基などのハロアルコキシ基；カルボキシル基；アルキル部分の炭素数が1~6程度のアルコキシカルボニル基；アミノ基、モノアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基などのN-置換アミノ基；アミド基、アセトアミド基などのN-置換アミド基などを有しているもよい。

【0077】アルキンとしては、例えば、アセチレン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-ヘプテン、1-オクチン、2-オクチン、4-オクチン、1,7-オクタジイン、5-メチル-3-ヘプテン、4-プロピル-2-ペンチン、1-ノニン、フェニルアセチレン、ベンジリエチンおよびシクロヘキシルエチンなどが例示できる。

【0078】アルケンには、例えば、エチレン、プロピレン、フェニルエチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、4-オクテン、アレン、シクロヘキ

センおよびノルボナジエンなどが含まれる。

【0079】一酸化炭素としては、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した一酸化炭素を使用してもよい。

【0080】前記不飽和化合物は単独でカルボニル化してもよく、他の反応剤(例えば、水素または脱離可能な水素原子を有する求核性化合物)の存在下でカルボニル化してもよい。脱離可能な水素原子を有する求核性化合物には、アルコール類などのヒドロキシル基を有する化合物、水、カルボン酸が含まれる。また、アルコール類にはシラノールも含まれる。

【0081】アルコール類は、脂肪族、脂環式、芳香族アルコールやフェノール類であってもよく、一価又は多価アルコールであってもよい。アルコール類は、前記不飽和化合物の項で述べた置換基のうち、ヒドロキシル基を除く1又は2以上の置換基を有しているもよい。

【0082】一価アルコール類には、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メチルプロパン-1-オール、2-メチルプロパン-1-オール、2-メチルプロパン-2-オール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロバルギルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセン-1-オール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、ボルネオールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンズヒドロール、フェネチルアルコールなどの芳香族アルコールなどが含まれる。フェノール類には、フェノール、アルキルフェノール、レゾルシノール、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが含まれる。

【0083】多価アルコールには、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン(2,2-ビスヒドロキシメチル-1-ブタノール)、ペンタエリスリトール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、糖類(単糖類、オリゴ糖類、多糖類)(例えば、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、サッカロース、アルドキノース、アルドペントース、アルトロース、アロース、タロース、グロース、イドース、リボース、アラボノース、キシロース、リキソース、エリトロース、トレオースおよびセルロースなど)などが含まれる。

【0084】好ましいアルコール類には、炭素数1~2

0程度、特に1~10程度、なかでも1~5程度の一価アルコールが含まれる。アルコール類としては、脂肪族飽和アルコールを使用するが多い。

【0085】前記カルボン酸としては、例えば、辛酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、ヒバリン酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオール酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、オレイン酸などの不飽和カルボン酸などが例示される。カルボン酸は、脂肪族カルボン酸、好ましくは炭素数2~20程度、さらに好ましくは炭素数2~18程度のカルボン酸、特に炭素数2~10程度のカルボン酸である場合が多い。

【0086】前記脱離可能な水素原子を有する求核性化合物として、アルコールおよび/または水を用いる場合が多い。

【0087】前記カルボニル化反応においては、反応剤の種類に応じて、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応する化合物が生成する。例えば、反応剤として水を用いる場合には、カルボニル化反応により、オレフィン系不飽和化合物およびアセチレン系不飽和化合物に対応して、カルボン酸および α 、 β -不飽和カルボン酸などの不飽和カルボン酸が生成する。また、アルコールを使用する場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応するエステルが生成する。さらに、カルボン酸を用いる場合には、前記カルボン酸および不飽和カルボン酸に対応する酸無水物が生成する。

【0088】例えば、オレフィン系不飽和化合物としてエチレンを用い、反応剤(求核性化合物)としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸を生成させることができる。オレフィン系不飽和化合物としてアレンを用い、反応剤(求核性化合物)としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸を生成させることができる。また、アセチレン系不飽和化合物としてプロピン、反応剤(求核性化合物)としてメタノール又は水を用いると、一酸化炭素との反応により、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸を生成させることができる。

【0089】従って、本発明の方法において、反応剤の種類は目的化合物に応じて選択できるが、水、アルコールまたは有機カルボン酸である場合が多い。

【0090】カルボニル化反応における各成分の割合は広い範囲で選択でき、例えば、前記触媒系の割合は、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対し

て、第VIII族金属源の金属原子として、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度であり、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル程度である場合が多い。

【0091】一酸化炭素の割合は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、例えば、0.1~100モル、好ましくは1~80モル、さらに好ましくは1.5~50モル(例えば1.5~5モル)程度である。反応剤(前記求核性化合物)の使用量は、例えば、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物1モルに対して、0.1~100モル、好ましくは0.1~80モル、さらに好ましくは1~50モル(例えば1.5~5モル)程度であり、水を反応剤として用いる場合には、前記不飽和化合物1モルに対して、0.5~10モル程度であってもよい。なお、反応剤は反応溶媒として使用することもできる。

【0092】反応は、不活性な有機溶媒中で行なってもよい。有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらの混合溶媒など挙げられる。なお、溶媒として前記電子供与性化合物や反応剤を用いる場合には、上記有機溶媒を使用する必要はない。

【0093】カルボニル化反応は、例えば、10~250℃(例えば、10~200℃)、好ましくは25~200℃(例えば、25~130℃)、さらに好ましくは25~80℃程度の温度で、常圧~150気圧程度(好ましくは常圧~100気圧程度、通常10~70気圧程度)で行なう場合が多い。反応は、バッチ式、セミバッチ式や連続式などの慣用の方法で行なうことができ、液相又は気相で行なうことができる。前記触媒系は、安定性が高いので液相系で使用するが多い。

【0094】反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0095】

【発明の効果】本発明の触媒系は、担体に担持された周期表第VIII族金属源を触媒成分として含んでいるので、不均一触媒系であっても活性が高く、しかも安定性に優れ、カルボニル化反応において、高い触媒活性を長期間維持できる。そのため、前記カルボニル化触媒系を利用すると、触媒を賦活処理することなく、アセチレン系又はオレフィン系不飽和化合物のカルボニル化により、カルボン酸、カルボン酸エステルなどのカルボニル化生成物を、安定な液相系で高い転化率および選択率で長期間安定に生成できる。また、メタクリル酸メチルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体を高い転化率及び選択率で安定に製造することもできる。

【0096】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」を示す。

【0097】実施例1

濃塩酸0.03部を添加したアセトン100部に、塩化パラジウム1.77部を加えて溶解させた。得られた溶液に粒状活性炭〔商品名：白鷺C、武田薬品工業（株）製；比表面積1200m²/g、細孔容積0.53ml/g、平均細孔径17オングストローム〕100部を浸漬し、活性炭に塩化パラジウムを吸着させた。

【0098】窒素置換したステンレス製オートクレーブ（内容積30ml）に、前記で調製した活性炭に担持した塩化パラジウムを、塩化パラジウムとして5×10⁻⁶モルとなるように仕込み、ついで、トリフェニルホスフィン2×10⁻⁴モル、メタンスルホン酸2×10⁻⁴モル、メタノール4mlおよびメチルアセチレン0.1gを順次仕込んだ。そして、オートクレーブに一酸化炭素を60Kg/cm²の圧力まで導入した後、密封して加熱し、攪拌下、60℃で2時間反応させた。

【0099】反応生成物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり142モル/時であり、生成したメタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率は80%であった。

【0100】実施例2

実施例1で得られた反応生成液を減圧濃縮して、生成したメタクリル酸メチルと未反応のメタノールおよびメチルアセチレンを除去した。濃縮残渣に、実施例1と同量のメタノールおよびメチルアセチレンを添加し、実施例1と同様にして、一酸化炭素を導入して反応させた。

【0101】このような反応生成液の濃縮、原料の仕込み、および反応の一連の操作を、5回繰返した。その結果を表1に示す。なお、表中の「転化速度」は、パラジウム1グラム原子当たりのメチルアセチレンの平均転化速度（モル/時）を示し、「選択率」は、生成したメタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率（%）を示す（以下、同じ）。表1から明らかなように、触媒を繰返し使用しても、メチルアセチレンの転化速度およびメタクリル酸メチルの選択率はほとんど変化しなかった。

【0102】

【表1】

表 1

| 繰返し回数 | 転 化 速 度 (モル/時) | 選 択 率 (%) |
|-------|-------------------|--------------|
| 1 | 141 | 81 |
| 2 | 139 | 82 |
| 3 | 140 | 81 |
| 4 | 138 | 82 |
| 5 | 139 | 80 |

比較例1

活性炭に担持した塩化パラジウムに代えて、担体に担持していない塩化パラジウムを使用する以外、実施例1と同様にして反応させたところ、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり145モル/時であり、メタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率は81%であった。反応後の混合液を調べたところ、塩化パラジウムの一部が還元され、パラジウム金属の沈殿物が生成していた。

【0103】比較例2

実施例1で得られた反応生成液に代えて、比較例1で得られた反応生成液を使用する以外、実施例2と同様にして、実施例2に記載の一連の操作を、5回繰返した。その結果を表2に示す。表2から明らかなように、触媒を繰返し使用すると、メチルアセチレンの転化速度が著しく減少した。

【0104】

【表2】

表 2

| 繰返し回数 | 転 化 速 度 (モル/時) | 選 択 率 (%) |
|-------|-------------------|--------------|
| 1 | 112 | 79 |
| 2 | 98 | 80 |
| 3 | 83 | 78 |
| 4 | 61 | 78 |
| 5 | 53 | 76 |

実施例3

塩化パラジウム1.77部を含む希塩酸水溶液に、γ-アルミナ〔商品名：ネオビード、水沢化学（株）製；比表面積200m²/g、細孔容積0.40ml/g、平均細孔径80オングストローム〕100部を加え、攪拌しながら、γ-アルミナに塩化パラジウムを含浸させた。ついで、ホルマリン水溶液5部と1N水酸化ナトリウム100部を添加して塩化パラジウムを還元した後、濾過し、濾液を水洗、乾燥し、パラジウム金属担持触媒を得た。

【0105】そして、活性炭に担持した塩化パラジウムに代えて、前記で調製したγ-アルミナに担持したパラジウム金属を、パラジウム金属として 5×10^{-4} モル使用すると共に、トリフェニルホスフィンに代えて、2,6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ピリジン 2×10^{-4} モルを使用する以外は、実施例1と同様にして反応させたところ、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり245モル/時であり、メタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率は87%であった。

【0106】次に、実施例2と同様にして、反応生成液の濃縮、原料の仕込み、および反応の一連の操作を、10回繰返したところ、10回繰返した後も、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり239モル/時であり、触媒活性はほとんど低下しなかった。

【0107】比較例3

γ-アルミナに担持したパラジウム金属に代えて、担体に担持していないパラジウムブラックを使用する以外、実施例3と同様にして反応させたところ、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり

112モル/時であり、メタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率は83%であった。

【0108】ついで、実施例2と同様にして、反応生成液の濃縮、原料の仕込み、および反応の一連の操作を、10回繰返したところ、10回繰返した後のメチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり18モル/時と著しく低下し、メタクリル酸メチルの選択率も43%まで減少した。

【0109】実施例4

10 トリフェニルホスフィンに代えて、トリフェニルアルシンを使用する以外は、実施例1と同様にして反応させたところ、メチルアセチレンの平均転化速度は、パラジウム1グラム原子当たり23モル/時であり、メタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率は53%であった。

20 【0110】実施例2と同様にして、反応生成液の濃縮、原料の仕込み、および反応の一連の操作を、5回繰返したところ、5回繰返した後も、メチルアセチレンの平均転化速度およびメタクリル酸メチルのメチルアセチレン基準の選択率はほとんど変化しなかった。